

New clear or bituminous binders in a subdivided solid form at ambient temperature

Patent number: FR2765229
Publication date: 1998-12-31
Inventor: SUTTON OLIVIER
Applicant: MOBIL OIL FRANCE (FR)
Classification:
- **international:** C08J3/12; C08L91/06; E01C7/08; C08L91/06;
C08L57/02; C08L95/00
- **european:** C08J3/12; C08J3/12B; C08L95/00; E01C7/32;
E01C19/10; E01C19/10G3
Application number: FR19970008186 19970630
Priority number(s): FR19970008186 19970630

Report a data error here

Abstract of **FR2765229**

A new clear or bituminous binder for the preparation of highway coatings, asphalt flows and sealed membranes, having the following properties :- -a penetrability at 25 deg C. of less than 50 1/10 mm (preferably less than 35 1/10 mm) (NFT 66 -004); -a softening point greater than 70 deg C.(preferably 80 deg C.)(NFT 66-008) ; -a dynamic viscosity (180 deg C.) less than 1000 mPa.s.(preferably less than 500, and more preferably 300). Also claimed is the composition and preparation of the solid particles and their use.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(1) 2 765 229

(21) N° d'enregistrement national :

97 08186

(51) Int Cl⁶ : C 08 J 3/12, C 08 L 91/06, E 01 C 7/08 // (C 08 L 91/06, 57:02, 95:00)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 30.06.97.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 31.12.98 Bulletin 98/53.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : MOBIL OIL FRANCAISE — FR.

(72) Inventeur(s) : SUTTON OLIVIER.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

(54) LIANT CLAIR OU BITUMINEUX SUSCEPTIBLE D'ETRE MIS SOUS FORME SOLIDE SUBDIVISE A TEMPERATURE AMBIANTE ET PARTICULES DE LIANTS, NOTAMMENT GRANULES ET PASTILLES.

(57) L'invention concerne de nouveaux liants clairs ou bitumineux, notamment destinés à la fabrication d'enrobés routiers, d'asphaltes coulés ou membrane d'étanchéité présentant les propriétés suivantes :

- pénétrabilité à 25°C inférieure à 50 l/10 mm, selon la norme NFT 66-004,
- point de ramollissement supérieur à 70°C, selon la norme NFT 66-008,
- viscosité dynamique à 180°C inférieure à 1 000 mPa. s.

Ces liants présentent l'avantage de pouvoir être mis sous forme de solides divisés à température ambiante, en particulier sous forme de pastilles ou de granulés au sein desquels peut également être incorporée une charge.

L'invention concerne également des procédés de préparation de ces pastilles ou granulés.

FR 2 765 229 - A1



La présente invention concerne de nouveaux liants clairs ou bitumineux susceptibles de se présenter à l'état solide subdivisé à température ambiante ainsi que des particules de liants, notamment des granulés et des pastilles.

Ces liants sont principalement destinés à la fabrication de revêtements, d'enrobés, d'asphaltes coulés ou de membranes d'étanchéité, par incorporation directe en unités de fabrication de ces produits.

Du fait de leur double action sur le renfort de la sécurité et l'amélioration du cadre de vie, les revêtements colorés trouvent de multiples applications, le plus souvent en zones urbaines, en particulier pour la réalisation de pistes cyclables, zones piétonnes, trottoirs, parkings, aires de jeux, places, couloirs d'autobus, carrefours.

Ces enrobés sont constitués de mélanges de granulats et de liants de teintes claires, colorés par incorporation de pigments (oxydes métalliques en général). La sélection de matériaux clairs permet d'obtenir des teintes vives et de réduire significativement le coût de l'enrobé en minimisant la quantité de pigment nécessaire pour obtenir la coloration désirée.

De ce fait, les liants de choix pour ces applications sont des liants de synthèse obtenus par le mélange d'huiles, de résines, de cires et de polymères. A la différence des bitumes qui proviennent de la distillation du brut, les liants de synthèse présentent la faculté d'être facilement colorables car ils ne contiennent pas d'asphaltènes. Ce sont, en effet, les asphaltènes naturellement présents dans les bitumes qui leur confèrent une coloration noire et les rendent donc difficilement colorables.

Les liants clairs disponibles sur le marché se présentent sous forme liquide soit chaud dans le cas de liant anhydre, soit froid lorsque le liant est en émulsion aqueuse. Dans les deux cas le produit sous forme liquide présente une stabilité limitée dans le temps ce qui empêche de conserver le produit en stockage et donc impose de le fabriquer à la commande. L'état liquide du liant engendre des contraintes logistiques tant sur le plan de la gestion du produit que sur le plan de la mise en oeuvre.

Du point de vue logistique, le produit est proposé en vrac, étant donné les volumes relativement importants généralement requis pour la réalisation des

chantiers. Un conditionnement en fûts ou conteneurs entraînerait des frais de manutention très élevés. Toutefois, le mode de livraison en vrac présente l'inconvénient que les quantités livrées sont tributaires des tonnages des capacités de production et des citernes de livraison, et ne correspondent donc pas
5 nécessairement à la quantité utile pour le chantier. L'excédent de produit non utilisé est souvent perdu car ne peut être conservé de façon prolongée sans risque de dégradation.

Sur le plan de la mise en oeuvre, il est primordial d'éviter la contamination du liant avec tout produit de nature à modifier sa coloration, tel que
10 le bitume. Ainsi, les cuves de transport et stockage, les unités de fabrication et de mise en oeuvre et les lignes de transfert devront être soit affectées aux liants clairs, soit parfaitement dépolluées au cas où elles serviraient également pour les bitumes.

Des problèmes analogues en ce qui concerne le stockage se posent
15 également dans le cas des liants de type bitumineux.

La présente invention propose une solution à tous les problèmes exposés ci-dessus en fournissant des liants qui, du fait de leurs caractéristiques physiques et rhéologiques, se prêtent à une mise en forme à l'état subdivisé en vue d'une utilisation directe dans les unités d'enrobage ou pétrins d'asphaltes. Des
20 compositions préférentielles de liants ont pu être identifiées. Cette technologie présente un intérêt tout particulier dans le cas des liants clairs puisque contrairement aux produits actuellement sur le marché, ils offrent les avantages suivants :

- Le stockage du liant peut être fait pendant une durée prolongée (au
25 moins plusieurs mois à 1 an) à température ambiante, d'où une économie d'énergie, et sous simple abri des intempéries, ce qui permet d'éviter d'avoir recours à des capacités de stockage intermédiaires.
- Le liant peut être conditionné en sacs pouvant contenir, par exemple, de 5 kg à 1000 kg de produit, ce qui permet de détailler la quantité de liant
30 strictement nécessaire à l'utilisateur pour la réalisation de ses chantiers.
- Du fait du conditionnement du liant, le transport, le stockage et la manipulation se font de façon particulièrement simple. Ainsi, l'état solide du liant permet d'éviter d'affecter ou d'avoir à dépolluer les équipements alors que ces opérations seraient indispensables pour les
35 liants liquides en vrac.

- La forme solide du liant permet de le pré-additiver en fines sans risque de décantation. Le liant peut être prémélangé lors de sa fabrication avec une partie ou la totalité des charges (calcaire, talc) et/ou pigments colorés (oxydes métalliques) incorporés lors de la fabrication des enrobés ou asphaltes. Les avantages de passer par un prémélange sont d'une part de renforcer la tenue du liant au stockage et d'autre part de favoriser l'homogénéité du mastic (mélange liants+fines) normalement constitué lors de l'opération d'enrobage des granulats.
- L'état du liant permet sa mise en oeuvre selon un procédé original puisqu'il peut être incorporé à l'état de granulés solides directement dans le malaxeur pour enrobés ou asphaltes coulés. Le taux d'ajout est compris généralement entre 4% à 10% de la masse des minéraux (granulats, sables et fines). Dans le cas où les granulés sont constitués d'un prémélange de liant et de fines (calcaire, talc, oxydes métalliques,...), le taux d'ajout des granulés est ajusté en fonction de la teneur précise en liant qui les compose. La quantité de fines d'apport normalement incorporée lors de la fabrication de l'enrobé ou asphalte doit alors être réduite de la quantité de fines présentes dans les granulés.

Ainsi, l'invention concerne des liants présentant des propriétés spécifiques permettant d'accéder pour la première fois à des liants se présentant sous forme de solide subdivisé à l'état solide, ce qui présente comme on l'a vu précédemment un progrès considérable par rapport aux liants de l'art antérieur.

Plus précisément, selon l'une de ces caractéristiques essentielles, l'invention concerne un liant clair ou bitumineux, notamment destiné à la fabrication d'enrobés routiers ou d'asphaltes coulés présentant les propriétés suivantes :

- pénétrabilité à 25°C inférieure à 50 1/10 mm, mesurée selon la norme NFT 66-004,
 - point de ramollissement supérieur à 70°C, mesuré selon la norme NFT 66-008,
 - viscosité dynamique à 180°C inférieure à 1 000 mPa.s.
- Selon des variantes particulièrement avantageuses, on choisira :
- une pénétrabilité inférieure à 35 1/10 mm,
 - un point de ramollissement supérieur à 80°C et de préférence supérieur à 90°C,

- une viscosité dynamique inférieure à 500 mPa.s et de préférence inférieure à 300 mPa.s.

Selon une variante particulièrement avantageuse, le liant présentera, en outre, une viscosité à 130°C inférieure à 2500 mPa.s et de préférence inférieure à 1500 mPa.s.

Selon une variante particulièrement avantageuse de l'invention, ces liants contiennent de 3 à 40 % en poids d'au moins une cire dite ci-après cire HF présentant un point de fusion supérieur à 90°C.

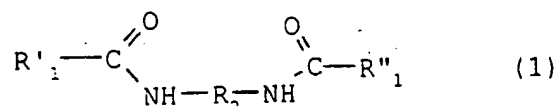
De telles cires sont des cires de synthèse qui peuvent être obtenues par synthèse chimique.

Selon une première variante avantageuse de l'invention, la cire HF sera une cire hydrocarbonée obtenue par polymérisation, ou copolymérisation d'oléfines en C₂ à C₆, de préférence de type d'éthylène, de propène ou d'hexène.

De telles cires seront alors sous forme de N-alcanes ou d'hydrocarbures ramifiés.

Selon une autre variante particulièrement avantageuse de l'invention, on choisira la cire HF parmi les cires de type amide résultant de la réaction d'un acide carboxylique ou d'un mélange d'acide carboxylique avec une diamine.

Parmi ces produits, on choisira de façon particulièrement avantageuse les produits répondant à la formule (1) ci-dessous :

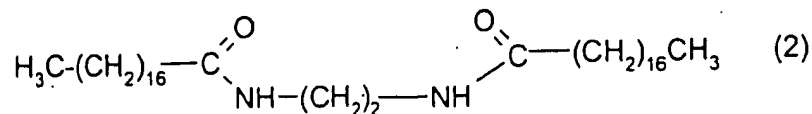


dans laquelle :

R'₁ et R''₁ sont identiques ou différents et représentent chacun un groupement hydrocarboné comprenant 4 à 20 atomes de carbone, éventuellement hydroxylé, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, aliphatique ou aromatique,

R₂ est un groupement hydrocarboné alkylaliphatique ou aromatique comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence un groupement éthylène.

Un exemple de produit particulièrement préféré dans cette famille est la cire de synthèse résultant de l'action de l'acide stéarique sur la diamine éthylène qui conduit à la formation de la N, N'-éthylène-bis-stéaramide de formule (2) :



dont le point de fusion est de 143°C et qui présente une pénétration de 10 1/10 mm à 25°C mesuré selon la norme ASTM D1321.

5 Une autre cire particulièrement intéressante selon l'invention est la p N,N'-phénylène-bis-stéaramide obtenue par réaction de l'acide stéarique sur la p-phénylène-bis-stéaramide. Cette cire présente un point de fusion de 167°C et une pénétration de 9 1/10 mm.

10 Toutes ces cires de synthèse se distinguent des cires naturelles issues du raffinage du pétrole, encore appelées cires microcristallines, essentiellement par des points de fusion plus élevés, plus précisément par des points de fusion supérieurs à 90°C.

Ces cires présentent par ailleurs avantageusement des masses moléculaires relativement faibles (typiquement de 400 à 3000), ce qui conduit à des viscosités à l'état fondu (mesurées selon la méthode ASTM D 3226) également faibles, typiquement inférieures à 150 cP à 149°C.

De préférence, ces cires ont une masse moléculaire comprise entre 500 et 2000 et une viscosité inférieure à 50cP, de préférence encore inférieure à 20cP.

Les liants clairs de l'invention auront avantageusement la composition suivante, dans laquelle les proportions sont indiquées en pourcentages en poids :

20

Huiles	40-90
Cires* + Résines	10-40
dont cire HF	3-40 et de préférence 5-40
Polymères	0-25
Additifs divers	0-5

* par cires, on désigne toutes les cires incluant donc les cires HF (de point de fusion supérieur à 100°C) et les autres cires (de point de fusion inférieur à 90°C).

25 Dans ces compositions les huiles, les cires de point de fusion inférieurs à 90°C, les résines, les polymères ainsi que les additifs sont ceux classiquement utilisés dans la fabrication des liants clairs.

Plus précisément :

• Dans les compositions de liants clairs selon l'invention, l'huile pétrolière utilisée pourra être tout type d'huile classiquement utilisée dans les
30 liants clairs. Il pourra, en particulier, s'agir d'une huile paraffinique, d'une huile

naphténique ou aromatique d'origine pétrolière. On choisira, de préférence, une huile issue d'une coupe lourde pétrolière.

Cette huile aura avantageusement une viscosité à 40°C supérieure à 100 cSt ou mm²/s (mesurée selon la norme ASTM D 445) et supérieure à 30 cSt à 100°C.

Cette viscosité sera avantageusement choisie supérieure à 500 cSt à 40°C.

• Les polymères compris dans les compositions de liant clair de l'invention sont également ceux classiquement utilisés dans les liants clairs. Il pourra s'agir en particulier de plastomères ou d'élastomères permettant de moduler les propriétés physiques ou rhéologiques des compositions de l'invention.

A titre de polymères de type plastomère utilisables dans les compositions de l'invention, on citera de façon non limitative les copolymères d'éthylène et de vinylacétate (EVA), les copolymères d'éthylène et de méthylacrylate (EMA), le polyéthylène (PE) ou le polypropylène (PP).

A titre de polymères élastomères, on citera les copolymères séquencés styrène butadiène styrène (SBS), les copolymères de styrène et butadiène (SB), les polyisobutylène (PIB).

Les compositions de l'invention pourront, en outre, contenir des cires autres que les cires HF, en particulier des cires microcristallines issues du raffinage de pétrole brut classiquement utilisées dans le domaine ainsi que des résines.

Les compositions de l'invention contiennent également avantageusement un agent destiné à améliorer l'adhésivité du liant. Cet agent pourra être tout agent utilisé classiquement à cet effet.

Les liants bitumeux de l'invention répondront avantageusement aux compositions suivantes exprimées en pourcentages en poids :

Bitumes	20-95
Cire(s) HF	3-40, de préférence 5-40
Résine(s)	0-40
Polymère(s)	0-75
Additifs divers et/ou charges	0-5

Les composants de ces compositions de liants bitumineux sont ceux classiquement utilisés dans les utilisations visées (enrobés ou asphaltes coulés).

Ces liants de types bitumineux pourront, en particulier, contenir des résines ou polymères qui sont ceux classiquement utilisés pour la préparation des bitumes modifiés par des polymères, par exemple EVA, EMA, SB, SBS, PIB.

On résume ci-dessous les avantages des liants clairs ou bitumeux de l'invention liés à la présence de cire à haut point de fusion dans leur composition.

L'ajout d'une telle cire dans un liant bitumineux ou de synthèse produit les effets suivants sur ses caractéristiques:

- Baisse de la pénétrabilité, ce qui conduit à un durcissement.
- Forte augmentation du point de ramollissement, ce qui améliore leur résistance à la déformation à température élevée et conduit à une augmentation de l'indice de pénétrabilité.
- Diminution de la viscosité à haute température ($T > 120^{\circ}\text{C}$).

Il en résulte les avantages suivants en application.

Tous ces liants clairs ou bitumeux pourront en outre contenir une charge. La teneur en charge sera alors telle qu'elle représentera de 0 à 50 % en poids du liant chargé.

Les liants décrits précédemment s'avèrent particulièrement intéressants du fait de leurs propriétés spécifiques leur conférant une aptitude certaine à être mis sous forme de particules solides à température ambiante, en particulier sous forme de granulés ou de pastilles.

Ainsi, du fait de leurs caractéristiques, ces liants sont tout particulièrement destinés à être mis en oeuvre par introduction directe à l'état solide dans un enrobé. Plus précisément, leurs caractéristiques particulières leur confèrent, en plus des propriétés générales des liants, des propriétés spécifiques telles qu'une aptitude à être mise sous forme de granulés ou de pastilles, une bonne stabilité au stockage contre la reprise en masse et une maniabilité suffisante lors de la mise en oeuvre.

Selon une autre de ses caractéristiques, l'invention concerne un procédé de préparation d'un liant sous forme de pastilles. Un tel procédé comprend une étape d'égouttage d'un liant tel qu'il a été décrit précédemment sur une plaque refroidie.

Selon une autre caractéristique, l'invention concerne également un procédé de préparation d'un liant sous forme de granulés. Ce procédé comprend

une étape d'extrusion et de granulation d'une composition de liants telle qu'elle a été définie précédemment.

Comme cela ressort de la description qui va suivre, ces deux formes préférées de liants à l'état solide subdivisé à température ambiante sont rendues
5 possibles du fait des caractéristiques présentées par ces liants.

La mise en forme à l'état de pastilles requiert, en effet, de pouvoir égoutter le liant aisément à chaud sans pour autant atteindre des températures supérieures à 180°C pouvant dégrader rapidement les propriétés du liant. En pratique, cette condition est satisfaite lorsque la viscosité dynamique du liant est
10 inférieure à 3000 mPa.s à 180°C. Préférentiellement, la température de pastillage est définie pour une viscosité du liant voisine de 2000 mPa.s.

Pour l'obtention de granulés, le liant en sortie de filière d'extrusion doit être refroidi jusqu'à présenter une rigidité permettant sa découpe. Cette condition est généralement rencontrée lorsque le liant est porté à une température
15 inférieure d'au moins 20°C à son point de ramollissement. Le refroidissement se faisant en pratique avec de l'eau à température ambiante, le liant présente avantageusement un point de ramollissement de 70°C au minimum.

Pour assurer la stabilité du liant au stockage, celui-ci doit présenter une rigidité élevée (pénétrabilité à l'aiguille à 25°C inférieure à 50 1/10 mm et de
20 préférence inférieure à 35 1/10 mm - Méthode NFT 66-004), ainsi qu'une aptitude à résister au ramollissement aux températures de stockage élevées (point de ramollissement Bille et Anneau supérieur à 70°C, et de préférence supérieur à 80°C, de préférence encore supérieur à 90°C - (Méthode NF T 66-008).

La facilité à enrober les granulats avec le liant introduit à froid dans la
25 centrale d'enrobage dépend directement de la faculté de ce liant à fondre (on a avantage à utiliser des grains de masse inférieure à 1 g, de préférence de masse comprise en 0,03 g et 0,3 g) et de ses propriétés de fluidité/mouillabilité après fusion (viscosité dynamique du liant à 180°C inférieure à 1000 mPa.s.

Cette viscosité à 180°C sera de préférence inférieure à 500mPa.s, de
30 préférence encore inférieure à 300 mPa.s et de préférence inférieure à 2500 et même à 1500 mPa.s à 130°C.

L'incorporation d'une cire à haut point de fusion (cire HF) présente l'avantage de favoriser les conditions requises puisqu'elle permet à la fois de diminuer la viscosité, d'augmenter le point de ramollissement et de diminuer la
35 pénétrabilité.

Le liant peut être réalisé selon différents procédés comprenant la réalisation du mélange et sa mise en forme.

Selon une première variante, la fabrication du mélange peut être faite selon un mode classique par malaxage.

5 Ce mélange est ainsi avantageusement préparé par :

- dispersion des polymères dans l'huile à 160°C-180°C sous forte agitation pendant une durée généralement de 1h à 2h
- réduction du chauffage à 130°C-150°C et ajout des cires et résines et éventuellement de dopes d'adhésivité. Cette opération dure générale-
10 ment environ 1h
- incorporation éventuelle des fines et pigments en fin de mélange à 130°C-150°C sous agitation modérée.

Le mélange ainsi réalisé est ensuite soumis à une étape destinée à le mettre sous forme de particules solides à température ambiante, notamment en
15 utilisant des techniques d'extrusion ou de pastillage.

Selon une autre variante, la fabrication de particules de liants à l'état solide peut se faire aussi selon un procédé original d'extrusion ou encore selon un procédé mixte de malaxage/extrusion :

20 Selon le procédé par extrusion, les constituants solides à température ambiante du liant sont mélangés en entrée de l'extrudeuse, l'huile est injectée en ligne à température suffisamment élevée (100-180°C) pour favoriser son association avec les composés en fusion, typiquement 160°C et en surpression par rapport à la pression interne dans le cylindre d'extrusion. Le cisaillement des produits lors de l'extrusion, permet d'obtenir une pâte homogène en sortie de
25 l'unité d'extrusion.

Selon un procédé mixte, un mélange mère contenant les huiles, les cires, résines et éventuellement des dopes d'adhésivité est réalisé sous agitation à une température avantageusement de l'ordre de 150°C. Le mélange est ensuite introduit dans l'extrudeuse avec les polymères et les charges pulvérulentes afin
30 d'obtenir en sortie un mélange homogène.

Deux techniques se sont avérées particulièrement avantageuses pour préparer des grains solides de liant selon l'invention. Il s'agit des techniques d'extrusion en granulation pour préparer des granulés de dimensions avantageusement comprises entre 1 et 10 mm de long et 2 et 6 mm de diamètre et
35 de pastillage pour préparer des pastilles de dimensions comprises entre 7 et 17 mm de diamètre et entre 2 et 5 mm d'épaisseur.

Selon les techniques d'extrusion-granulation, le liant est extrudé à travers une filière, refroidi par jet ou bain d'eau et découpé sous forme de granulés au moyen d'un couteau rotatif. Les granulés sont séchés par centrifugation ou ventilation puis conditionnés en sacs.

- 5 Les dimensions des granulés sont ajustées en agissant sur le débit d'extrusion, la géométrie de la buse en sortie de filière d'extrusion et la vitesse de rotation du couteau rotatif.

Selon les techniques de pastillage, le liant liquide à 140°C est déposé sous forme de gouttelettes sur une plaque métallique mobile refroidie par circulation d'eau sur sa surface inférieure. Les gouttelettes se figent sous forme de pastilles qui sont décollées de la plaque pour être directement ensachetées. Un tel pastillage est avantageusement réalisée sur une bande de type Rotoform Sandvick.

EXEMPLES

Exemple 1

- 15 Fabrication d'un liant à l'état de pastilles sur unités industrielles

A). Préparation du liant

On prépare un liant contenant, exprimées en parties en poids :

- 58.0 parties d'une huile de type aromatique présentant une viscosité à 100°C supérieure à 30 cSt, et à 40°C supérieure à 500 cSt,
- 20 - 10.5 parties de granulés de polymère constitué d'un copolymère d'éthylène-vinylacétate (EVA) présentant un Melt Flow Index de 20,
- 25.0 parties d'une résine pétrolière présentant un indice d'acidité mesuré selon la norme ASTM D 974 inférieur à 0,1 mg de KOH/g et un point de fusion de 155°C, sous forme de paillettes,
- 25 - 5.0 parties d'une cire de synthèse obtenue par polymérisation d'éthylène et caractérisée par un point de fusion de 110°C,
- 1.5 parties d'un acide gras d'origine animal présentant un point de fusion de 57°C, et
- 15 parties d'une charge talc sous forme de poudre.

- 30 Ce liant est préparé dans un mélangeur/malaxeur en procédant de la façon suivante :

- a) On charge dans le mélangeur propre l'huile
 - b) On chauffe l'huile à 170°C +/- 5°C
 - c) On ajoute le polymère à l'état de granulés
 - 35 d) On maintient à 170°C +/- 5°C jusqu'à dissolution (environ 0h30)
- Après dissolution du polymère, on réduit le chauffage

- e) A 150°C, on ajoute progressivement la résine à l'état de paillettes
- f) On maintient la température de consigne à 140°C jusqu'à dissolution de la résine.
- g) On ajoute progressivement la cire et on agite jusqu'à dissolution complète.
- 5 h) On ajoute l'additif et on agite jusqu'à dissolution complète en maintenant le chauffage à 140°C.
- i) On diminue le chauffage à 130°C.
- j) On incorpore la charge progressivement sous agitation modérée.

B). Mise en forme du liant - pastillage

10 Le liant réchauffé à 130°C est transféré du mélangeur vers la pastilleuse de type Bande Sandvik. A l'aide d'un dispositif de type Rotoform adapté pour les produits visqueux, des gouttelettes d'environ 0.2 cm³ à 130°C sont déposées à 130°C sur la plaque d'acier refroidie sur sa surface inférieure par circulation d'eau à basse température (5°C).

15 En fin de bande, les gouttelettes alors refroidies sous la forme de pastilles solides sont saupoudrées de talc et râclées pour être emmenées au moyen d'une bande transporteuse vers l'ensachage.

Des godets véhiculent les pastilles talquées vers les sacs qui sont remplis puis scellés puis disposés sur une palette.

20 Les produits préparés au cours de trois fabrications différentes présentent les caractéristiques figurant dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

<u>Caractéristiques</u>	<u>Fabrication</u>	<u>Fabrication</u>	<u>Fabrication</u>
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Pénétrabilité, 1/10 mm	31	27	23
Point de ramollissement, °C	98	96	98
Viscosité Dynamique, mPa.s			
à 130°C	1700	1900	2100
à 150°C	800	840	1000
à 170°C	400	500	500
à 180°C	290	300	370
Stabilité	aucune reprise en masse après 3 mois de stockage		

Le liant produit a permis de réaliser des pastilles parfaitement stables contre la reprise en masse après 3 mois de conservation à température ambiante.

Exemple 2

Liant sous forme de granulés

5 Le liant est préparé à partir des mêmes constituants que celui de l'exemple 1.

On prépare dans un malaxeur de 200 kg de capacité équipé pour maintenir une température de 155°C un premier prémélange A comprenant :

- 10 - 68,6 % en poids d'une huile de type aromatique présentant une viscosité à 100°C supérieure à 30 cSt, et à 40°C supérieure à 500 cSt,
- 29,6 % en poids de résine,
- 1,8 % en poids d'additif,

On prépare, par ailleurs, un prémélange dénommé B comprenant, en pourcentages en poids :

- 15 - 25,9 % de polymère (EVA)
- 12,4 % de cire (cire HF)
- 61,7 % de fines (talc).

Ce prémélange est effectué dans un mélangeur à poudre.

20 On transfère le prémélange A du malaxeur vers une chaîne d'extrusion constituée d'une extrudeuse à double entrée pour matière sèche et matière liquide et équipée d'une filière, d'un couteau rotatif et de moyens de refroidissement par jets d'eau en sortie.

On alimente l'extrudeuse avec le prémélange B et on injecte en milieu d'extrudeuse le prémélange A à 155°C.

25 Les débits d'injection de ces deux mélanges sont réglés pour que le rapport pondéral A/B soit de 67,6 % de A pour 32,4 % de B.

Le mélange homogène obtenu sort de l'extrudeuse par une filière (orifice 3 mm) où le produit est simultanément refroidi par une circulation d'eau froide et découpé par l'action du couteau rotatif.

30 On règle la vitesse de rotation du couteau pour obtenir des granulés de d'environ 6 mm de long.

Les granulés sont ensuite séchés et talqués avant d'être conditionnés.

Exemple 3

35 Fabrication d'enrobés à partir de liant clair solide subdivisé

- On prépare un liant solide sous forme de granulés ci-dessous dénommé Ag en suivant le protocole décrit dans l'exemple 2 et un liant sous forme de pastilles, ci-dessous dénommé Ap en suivant le protocole décrit dans l'exemple 1 ainsi qu'un liant à l'état liquide préparé à partir des mêmes composants et ci-dessous dénommé Al. Les compositions de ces trois liants sont données dans le tableau 2 ci-dessous, les différents composants des trois liants étant ceux utilisés dans l'exemple 1.

Tableau 2

	Liants Clairs		
	Al	Ag	Ap
Huile	58	46.4	49.3
Polymère	10,5	8.4	8.9
Résine	25	20	21.2
Cire HF	5	4	4.3
Dope d'adhésivité	1,5	1.2	1.3
Fines	0	20	15

10

Le tableau 3 ci-dessous résume les caractéristiques des liants clairs Al, Ag et Ap en comparaison avec celles de deux bitumes routiers de grade 20/30 et 35/50.

Tableau 3

15

	Bitumes Routiers		Liants Clairs		
	20/30	35/50	Al	Ag	Ap
	---Liquide---		Liquide	Granulés de 0.02 g	Pastilles de 0.2 g
Etat					
Pénétrabilité, 1/10 min.	28	38	29	25	26
Point de Ramollissement, °C	57	54.5	102	96	96.5
Viscosité Dynamique, mPa.s					
• à 130°C	1200	1000	1000	2100	1300
• à 150°C	450	350	450	1000	840
• à 180°C	120	100	140	370	300

A partir de ces différents liants et bitumes, on prépare des enrobés incorporant différents types de granulats et l'on détermine la résistance l'orniérage de ces enrobés. Le tableau 4 ci-après résume la composition des enrobés ainsi que les résultats obtenus dans les tests d'orniérage.

5

3.1 Fabrication des Enrobés

Trois compositions granulométriques ont été retenues : 0/6, 0/10 et 0/14. Les granulats proviennent de la carrière de Chailloué et sont obtenus par concassage.

10 Les fabrications ont été faites par gâchées de 20 kg dans un pétrin.

Les formules 1, 2 et 3 ont été obtenues selon le mode opératoire classique c'est à dire que l'ajout du liant se fait à 170°C donc à l'état liquide dans la charge de granulats portée à 170°C. La charge minérale pulvérulente préchauffée à 170°C est incorporée progressivement dans le mélange une fois que
15 les granulats sont parfaitement enrobés de liant. L'opération de malaxage dure 5 minutes entre la fin de l'ajout du liant liquide et l'obtention d'un mélange homogène.

Les formules 4, 5, 6 et 7 ont été obtenues selon le même protocole opératoire que précédemment avec les différences suivantes :

- 20
- Le liant est introduit à température ambiante (20°C environ)
 - Les fines d'apport sont incorporées en plus faible quantité pour tenir compte de la charge minérale éventuellement contenue dans les granulés/pastilles
 - Le colorant est introduit en fin de mélange.

25 La réalisation de ces mélanges a montré que l'on obtenait des enrobés parfaitement homogènes et dans des temps comparables aux mélanges classiques dès lors que les granulats sont préchauffés à une température de 180°C au lieu de 170°C. Cette légère augmentation de température permet après ajout et fusion du liant solide de retrouver une température de mélange stabilisée à 170°C.

30 L'utilisation du liant finement subdivisé est essentielle pour permettre une fusion rapide et complète du liant et ainsi permettre une dispersion homogène du liant au sein de l'enrobé.

La maniabilité du mélange est assurée par la faible viscosité du liant à la température d'enrobage.

35 Compte tenu de ces résultats sur fabrications au laboratoire, ce procédé de mise en oeuvre par incorporation directe de liant solide peut être

extrapolé sur les unités industrielles de fabrication des enrobés ou asphaltes coulés.

3.2 Evaluation de la résistance à l'orniérage des enrobés

5 En fin de fabrication, les enrobés sont compactés pour constituer des plaques de dimensions $L \times l \times h = 50 \text{ cm} \times 18 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$.

Les plaques sont conservées au moins 48h au repos à température ambiante avant d'être évaluées sur le banc d'orniérage (simulateur de trafic de type LCPC).

Les essais sont conduits selon la méthode NF P98-253-1 :

10 Une roue appliquant une charge de 5 kN sur la plaque est soumise à un mouvement de va-et-vient sur la longueur de la plaque. L'essai s'effectue dans une étuve ventilée et régulée à 60°C.

Des mesures de profondeur d'ornière sont régulièrement effectuées après 3 000, 10 000 et 30 000 cycles A/R de la roue. Pour chaque formule
15 d'enrobé, l'essai est doublé et le résultat moyen des 2 essais est déterminé.

Commentaires sur les résultats :

- Les profondeurs d'ornière mesurées sont toutes très inférieures à la limite d'acceptabilité qui est de 10% à 30 000 cycles.
Le liant clair utilisé dans cette étude présente un pouvoir anti-orniérant
20 inférieur à un bitume 20/30 mais supérieur à un bitume 35/50 (comparaison des essais 1, 2, 3 et 4).
- L'ajout de colorant a pour effet de réduire la résistance à l'orniérage (essais 5 et 6). L'incorporation de 2% de colorant permet malgré tout
25 d'avoir un orniérage limité (8,7% vs 10% max à 30 000 cycles).

Tableau 4
FORMULES D'ENROBES ET RESULTATS D'ORNIERAGE

Formule/Essai	1	2	3	4	5	6	7
Granulats	Chailloué CaCO ₃	Chailloué CaCO ₃	Chailloué CaCO ₃	Chailloué CaCO ₃	Chailloué	Chailloué	Chailloué
Fines d'apport	--	--	--	--	--	--	--
Colorant	--	--	--	--	blanc	blanc	vert
Liant	Bitume 20/30	Liant A1	Bitume 35/50	Liant Ag	Liant Ap	Liant Ap	Liant Ag
• Etat du liant	Liquide	Liquide	Liquide	Granulés	Pastilles	Pastilles	Granulés
Formule, %	0/14	0/14	0/10	0/10	0/6	0/6	0/6
- 6/10	34	34	0	0	0	0	0
- 2/6	21.5	21.5	29	29	0	0	0
- 0/2	13	13	31	31	63.5	63.5	63.5
- Fines d'apport	30	30	38	38	35	35	35
- Colorant	1.5	1.5	2	0.5	0.4	0.4	0
- Liant (F + L)	--	--	--	--	1	2	1
* F = Fines	5.4	5.4	5.9	7.5	7.5	7.5	7.5
* L = Liant pur	0	0	0	1.5	1.1	1.1	1.5
- Total, %	5.4	5.4	5.9	6.0	6.4	6.4	6.0
Compacité, %	105.4	105.4	105.9	106.0	107.4	108.4	107.0
Essai d'Orniérage (NF P 98-253-I)	96	95	94	94	94	92	92/92
Température, °C	60	60	60	60	60	60	60
Charge, kN	5	5	5	5	5	5	5
Fréquence, Hz	1	1	1	1	1	1	1
Profondeur d'ornièr, %							
3 000 cycles	1.5	2.8	3.7	2.0	3.7	5.2	3.1
10 000 cycles	3.0	4	4.5	2.3	5.2	7.6	3.3
20 000 cycles	3.2	5.8	5.1	2.4	5.5	8.3	3.6
30 000 cycles	3.5	6.2	5.9	2.7	5.9	8.7	3.7

Exemple 4

Etude de formulations de Bétons Bitumineux 0/6 et 0/10 discontinus à partir de matériaux concassés et de liant clair.

5 1. Objet de l'étude

Détermination des caractéristiques mécaniques de bétons bitumineux réalisés à partir de granulés de liant clair comparativement à un liant bitumineux.

2. Composition et caractéristiques des liants

10 On prépare :

a) un liant bitumineux contenant, en pourcentages en poids

bitume 70/100 97 %

polymère (EVA) 3 %

et dont les caractéristiques sont les suivantes :

15 pénétrabilité 66 1/10 mm

point de ramollissement 54°C

viscosité à 130°C 1075 mPa.s

viscosité à 150°C 390 mPa.s

viscosité à 180°C 150 mPa.s.

20

b) Un liant clair contenant, en pourcentages en poids :

- 76 % d'un mélange constitué d'huile, de résine et de polymère et présentant une pénétrabilité de 40 à 80 1/10 mm et un point de ramollissement "bille et anneau" de 55°C

25 - 4 % d'une cire de polyéthylène présentant un point de fusion de 110°C,

- 20 % de charge minérale.

Ce liant présente les caractéristiques suivantes :

Pénétrabilité 25 1/10 mm

Pt de Ramollissement 96°C

Viscosité. à 130°C, 2100 mPa.s

Viscosité à 150°C 1400 mPa.s

Viscosité à 170°C 500 mPa.s

Viscosité à 180°C 350 mPa.s

3. Formulation des enrobés « bitumineux »

Les caractéristiques des granulats sélectionnés pour l'étude nous ont conduits à étudier les compositions ci-après :

<u>Formule (%)</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Sable 0/2c Ige	35	34	34
Gravillon 4/6c Ige	63.5	-	-
Gravillon 6/10c Ige	-	63.5	63.5
Fines d'apport	-	1	2.5
Liant en granulés (F+L)	7.5	7.5	-
F = Fines	1.5	1.5	-
L = Liant clair	6	6	-
Liant bitumineux	-	-	6
TOTAL	106	106	106

5

Les enrobés sont fabriqués dans un malaxeur Guedu Type 3 conformément à la norme NF P 98-250-1.

4. Caractéristiques mécaniques des enrobés

10

Elles ont été appréhendées à partir des essais :

- PCG NF P98-252 (Presse à Cisaillement Giratoire)
- Duriez NF P98-251-1
- Orniérage NF P98-253-1

Les résultats obtenus sur les 2 formules testées sont présentés dans les
15 tableaux suivants :

20

25

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>Limites</u> <u>d'Acceptatio</u> <u>n</u>
	BB 0/6	BBMc 0/10	BBMc 0/10	
MVR t/m ³ agrégats	2.718	2.733	2.732	
MVR t/m ³ enrobés	2.487	2.499	2.498	
Surface spécifique	13.57	13.03	12.79	
Module de richesse	3.65	3.70	3.72	
<u>PCG</u>				
Compacité, %				
à 10 girations	81.0	87.9		
25	85.2	91.6		
40	86.9	93.5		
60	88.1	94.2		
80	89.6	95.2		
100	89.9	95.4		
120	90.8	95.8		
200	92.0	96.6		
<u>Orniérage</u>				
profondeur d'orniérage, %				
à 30 cycles	0.6	1.4	2	
100	1.2	1.8	3.4	
300	1.4	2.5	4.5	
1000	1.6	3.6	6.1	
3000	1.7	4.6	8.7	
10000	2.3	6.1	10.4	
<u>Duriez</u>				
Compacité	89.4	92.2		
-R (air), MPa	8.5	9.8		7.5 Min.
-r (eau), MPa	7.5	8.6		
-r/R (Rapport Immers./Compressn.)	0.88	0.88		0.75 Max.

5. Commentaires

L'examen des performances des 3 compositions testées démontre que le liant confère aux enrobés d'excellentes propriétés de stabilité mécanique.

5 Les résultats des essais Duriez réalisés sur les différents enrobés à base de liant clair sont satisfaisants vis-à-vis des normes concernant les bétons bitumineux pour utilisation d'application routière.

10 La profondeur d'ornièrre mesurée sur l'enrobé à base de liant clair (B) est inférieure de 4% à celle mesurée sur la formule de référence au liant bitumineux (C).

REVENDEICATIONS

1. Liant clair ou liant bitumineux, notamment destiné à la fabrication d'enrobés routiers, d'asphaltes coulés ou membrane d'étanchéité, caractérisé en ce qu'il présente les propriétés suivantes :

5 - pénétrabilité à 25°C inférieure à 50 1/10 mm, selon la norme NFT 66-004, de préférence inférieure à 35 1/10 mm,

 - point de ramollissement supérieur à 70°C, selon la norme NFT 66-008, de préférence supérieur à 80°C, de préférence encore supérieur à 90°C,

10 - viscosité dynamique à 180°C inférieure à 1 000 mPa.s, de préférence inférieure à 500 mPa.s, de préférence encore inférieure à 300 mPa.s.

2. Liant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une viscosité à 130°C inférieure à 2500 mPa.s et de préférence inférieure à 1500 mPa.s.

15 3. Liant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient 3 à 40 % en poids, de préférence de 5 à 40 %, d'au moins une cire dite cire HF présentant un point de fusion supérieur à 90°C, de préférence supérieure à 100°C.

 4. Liant selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite cire HF est une cire hydrocarbonée obtenue par polymérisation d'oléfinés en C₂ à C₆, de préférence par polymérisation d'éthylène, de propylène et d'hexène.

20 5. Liant selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite cire est une cire de type amide résultant de la réaction d'un acide carboxylique ou d'un mélange d'acides carboxyliques avec une diamine.

 6. Particules solides à température ambiante, caractérisées en ce qu'elles comprennent comme constituant essentiel un liant selon l'une des revendications 1 à 4.

 7. Particules selon la revendication 6, caractérisées en ce qu'elles sont sous forme de granulés ou de pastilles.

30 8. Particules selon la revendication 6 ou 7, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre jusqu'à 50 % d'au moins une charge, en particulier sous forme de fines, telle que du calcaire, du talc ou des oxydes métalliques.

 9. Procédé de préparation de particules de liant selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'égouttage sur une plaque refroidie d'un liant selon l'une des revendications 1 à 4 incorporant en
35 outre le cas échéant au moins une charge.

10. Procédé de préparation de particules de liant selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'extrusion et de granulation d'une composition de liant telle que définie dans l'une des revendications 1 à 5 incorporant, le cas échéant, en outre au moins une charge.

- 5 11. Enrobés, asphaltes coulés et membranes d'étanchéité, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par mise en oeuvre d'un liant selon l'une des revendications 1 à 5 ou de particules selon l'une des revendications 6 à 8.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes			
A	FR 2 678 653 A (GERLAND) 8 janvier 1993 ---			
A	FR 2 119 981 A (UNDERGROUND MINING MACH) 11 août 1972 ---			
A	EP 0 358 858 A (DEGUSSA) 21 mars 1990 ---			
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8205 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H08, AN 82-09261E XP002061257 & NL 8 003 158 (OLSTER ASPHALT FAB BV) , 4 janvier 1982 * abrégé *			
A	-& NL 8 003 158 A (OLSTER ASPHALT FAB BV) -----			
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)		
		E01C C08L C08J		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur		
2 avril 1998		Leroy, A		
<table><tr><td>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</td><td>Legende T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</td></tr></table>			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	Legende T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	Legende T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			